

U.S. 4,547,223

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B2) 昭59-3430

⑮ Int.Cl.³

C 04 B 13/24

識別記号

庁内整理番号

6542-4G

⑬ 公告 昭和59年(1984)1月24日

発明の数 2

(全5頁)

1

2

④ セメント用収縮低減剤

⑪ 特願 昭56-500786

⑬ 出願 昭56(1981)3月2日

⑮ 国際出願 PCT/JP81/00042

⑯ 国際公開番号WO82/03071

⑰ 国際公開日 昭57(1982)9月16日

⑰ 発明者 後藤 孝治

市川市平田2-22-3

⑰ 出願人 日本セメント株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番
1号

⑰ 代理人 弁理士 奥山 尚男 外2名

⑤ 請求の範囲

1 一般式

RO(AO)_nH (1)

(式中、Rは炭素数1~7のアルキル基または炭素数5~6のシクロアルキル基、Aは炭素数2~3の1種または2種のアルキレン基、nは1~10の数である)で示される化合物からなるセメント用収縮低減剤。

2 一般式(1)で示される化合物が、

RO(C₂H₄O)_{1~5}H、RO(C₃H₆O)₁H、
RO(A₁O)_{2~10}H (式中、Rは炭素数1~7のアルキル基または炭素数5~6のシクロアルキル基、A₁O_{2~10}はC₂H₄OとC₃H₆Oとからなるモル数2~10のポリオキシアルキレン基である)で示される化合物からなる群より選ばれる化合物である請求の範囲1項記載のセメント用収縮低減剤。

3 A₁O_{2~10}におけるC₂H₄O/C₃H₆O(モル比)が0.2~5.0である、請求の範囲第2項記載のセメント用収縮低減剤。

4 一般式(1)におけるRが炭素数1~5のアルキ

ル基またはシクロヘキシル基である請求の範囲第1項記載のセメント用収縮低減剤。

5 一般式(1)で示される化合物の添加量がセメントに対して0.5~10重量%である請求の範囲第5 1項~第4項のいずれかに記載のセメント収縮低減剤。

6 セメントが普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熟ポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉セメントまたはフライアッシュセメントである特許請求の範囲第5項記載のセメント用収縮低減剤。

技術分野

本発明はセメント用収縮低減剤に関するものである。

15 背景技術

従来、セメント・モルタルおよびコンクリート(以下コンクリートなどといふ)の重大な欠点の一つとして乾燥ひび割れが発生しやすいことがあり、それは乾燥収縮の大きいことに起因している。そのため乾燥収縮の少ないコンクリートなどの出現が望まれている。

従来からアルキレンオキシド付加物はセメント混和剤として種々の目的に使用されている。たとえば、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル(アルキル基の炭素数は通常8~10、エチレンオキシドの付加モル数はアルキルフェノール1モルに対し通常2~30程度のもの)はセメント用空気連行剤、裏込めモルタル用混和剤、セメント混入ラテックスの乳化安定剤などとして使用されている。またポリオキシエチレン・オキシプロピレンブロック共重合体(アルキレンオキシドの全モル数は通常30~250)はセメント用分散剤、減水剤などに使用され、高級アルコールアルキレンオキシド付加物(炭素数8以上の高級アルコール1モルに対し通常アルキレンオキシド5~30モル付加物)は、セメント用空気連行剤、セメント混入ラテックスの乳化安定剤などに使用

されている。さらに、ポリオキシアルキレングリコール（アルキレンオキシドの通常15～30モル程度の重合体）は、アスペスト、グラスウールなどのセメント混入用繊維の分散剤として、またリグニンスルホン酸などのセメント分散剤と併用され、その分散性をより高める目的などに使用されている。

上記のセメント用混和剤に使用されているアルキレンオキシド付加物は、アルキレンオキシドの付加モル数が大きいとか、大きな炭素数を有するアルキル基を有する化合物に付加されたものであり、これらは分散性、気泡性、湿潤性などの一般にいわれる界面活性剤としての機能を有するものであり、またその機能を発揮させる目的にて使用されている。このようなアルキレンオキシド付加物はセメントの収縮低減剤としての効果を有していないか、有していても十分な効果を有しているとはいえないものである。

発明の開示

本発明者らは、セメント硬化のさい乾燥収縮がなく、さらにセメントのもつ不燃性を損わず、かつ強度の低下のないコンクリートなどを製造し得るセメント用収縮低減剤を見出すことを目的に鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、

一般式



(式中、Rは炭素数1～7のアルキル基または炭素数5～6のシクロアルキル基、Aは炭素数2～3の1種または2種のアルキレン基、nは1～10の数である)で示される化合物からなるセメント用収縮低減剤である。

本発明において一般式(1)で示される化合物は、炭素数7以下のアルコールにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加させることにより容易に得られるものである。

一般式(1)において、Rは炭素数1～7のアルキル基または炭素数5～6のシクロアルキル基である。このような基としてはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルベンチル基、

イソペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキ
シル基、ノルマルヘキシル基、イソヘキシル基、
ノルマルヘプチル基およびイソヘプチル基があげ
られる。これらの基のセメント収縮低減効果を考
5 慮すると炭素数1～5のアルキル基またはシクロ
ヘキシル基、とくにブチル基が好ましい。炭素数
8以上のアルキル基の場合は水への溶解性が低下
するとか、収縮低減効果が低下するとか、さらに
は十分に水溶性となる程度まで多くのアルキレン
10 オキシドを付加させた場合には界面活性剤として
の機能が発現し、気泡性が高くなり好ましくない
(気泡性を有する化合物をセメントに混和しコン
クリートなどとした場合、そのコンクリートなど
に空気を連行することとなり大巾に強度低下をも
15 たらすことになる)。

Aは炭素数2～3のアルキレン基であり、エチレン基および／またはプロピレン基があげられる。またn（アルキレンオキシドの付加モル数）は1～10である。nは1未満の場合には、セメント20に混和した場合、収縮低減効果が小さいとか、またアルコールの揮発性が著しいとかの問題があり使用できない。nが10より多い場合には、収縮低減効果が小さくなり、さらにコンクリートなどに空気を連行させるようになり好ましくない。

25 りは付加させるアルキレンオキシドの種類によつて好ましい範囲がある。たとえば、アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドを使用した場合には、収縮低減効果、臭気、空気連行量などの点によりアルコール 1 モルに対し 1 ~ 5 モルが好ましい。

30 い。アルキレンオキシドとしてプロピレンオキシドを使用した場合には、収縮低減効果、経済性の点よりアルコール 1 モルに対し 1 モルが好ましい。またアルキレンオキシドとしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとを併用した場合の付加モル数はアルコール 1 モルに対し通常 2 ~ 10 モルである。アルキレンオキシドを併用する場合

C₂H₄O / C₃H₆O のモル比は 0.2 ~ 5.0 の範囲内にあることが低起泡性、収縮低減効果の点より好ましい。なお併用する場合のアルキレンオキシドの付加方法は収縮低減効果の点においてはランダム付加、ブロック付加のいずれでも同様な効果を与えるが、低起泡性の点からはランダム付加が好ましい。

一般式(1)で示される化合物は前記したようにア

ルコールにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加してなるものであるが、この化合物はアルキレンオキシドとして他のオキシド、たとえばブチレンオキシド、ステレンオキシドを炭素数2～3のアルキレンオキシドとともに性能を阻害しない程度に共付加（全オキシアルキレン基中通常50重量%以下）させたものであつてもよい。

上記一般式(1)で示される化合物としては、たとえば $\text{CH}_3\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_3 \text{H}$ 、

$\text{CH}_3\text{O} \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_1 \text{H}$ 、

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_1 \text{H}$ 、

$\text{CHO} \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_1 \text{H}$ 、

$\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_4 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_4 \text{H}$ 、

$n-\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_5 \text{H}$ 、

$i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_1 \text{H}$ 、

$i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_5 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_1 \text{H}$ 、

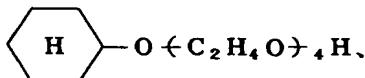
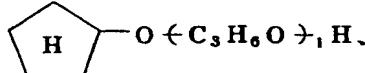
$n-\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_3 \text{H}$ 、

$i-\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{H}$ 、

$n-\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_2 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_3 \text{H}$ 、

$n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_2 \text{H}$ 、

$i-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_4 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_2 \text{H}$ 、



$i-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_4 \text{H}$ 、

$n-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_3 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow_5 \text{H}$ 、

$i-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_5 \text{H}$ 、

$n-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_5 \text{H}$ などがあげられる。しかし、勿論、これらの化合物に限定されることではなく、一般式(1)に該当する化合物は、すべて、使用することができる。

本発明のセメント用収縮低減剤は一般式(1)で示される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものであるが、これと希釈剤（水など）とからなる組成物として添加することもできる。

本発明の収縮低減剤の使用できるセメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉セメント、フライアッシュセメントなどがあげられる。これらのうち、好ま

しいのは普通ポルトランドセメント、および早強ポルトランドセメントである。

本発明における収縮低減剤の使用量は、一般式(1)で示される化合物のアルキル基の炭素数、アル

5 キレンオキシドの付加モル数などによつて種々変えることができるが、セメントに対して通常0.5～10重量%好ましくは1.5～5重量%である。使用量が0.5重量%未満では収縮低減効果は少なく、一方10重量%を超えるとコンクリートなど

10 の強度が無添加のものと比較して約2/3以下となり、実用性において充分でない。セメントを硬化するにさいして使用される水の量はセメントの硬化に必要な量であればよく、水の量/セメントの量が通常29～90重量%、好ましくは30～

15 70重量%になる量であればよい。セメントを硬化するにさいして必要により小石、砂、輕石、焼成パーライトなどの骨材を使用できる。骨材の量はセメントの量/骨材の量が通常10～200重量%、好ましくは15～100重量%になる量で

20 ある。また収縮低減剤の量はセメントに対して通常0.5～10重量%であり、セメント収縮低減剤、水および骨材の全重量に対して通常0.1～5重量%である。

また他の成分（任意成分）を使用してもよく、

25 このような任意成分としては塩化カルシウム、塩化ナトリウムなどの金属塩化物；硫酸ナトリウムなどの金属硫酸塩；トリエタノールアミンなどの有機アミンなどの公知のセメント硬化促進剤；アルコール類、糖類、澱粉、セルロース、グリセリンなどの公知のセメント硬化遮延剤；亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カルシウムなどの公知の鉄筋防錆剤；リグニンスルホン酸、オキシカルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物などの公知のセメント分散剤など種々のものがあげられる。

30 35 これら任意成分の量はセメントに対して通常0.1～5重量%である。

本発明のセメント用収縮低減剤の添加手段は、普通一般に行われているセメント混和剤の場合と同じでよく、たとえば混練水に予め適量の収縮低減剤を混和し収縮低減剤と水からなる組成物としておき、これとセメント、骨材を混練するか、あるいはセメント、骨材、水からなる混合物の混練時に適量の収縮低減剤を添加するなどの手段を採用できる。

本発明の収縮低減剤を添加したコンクリートなどの施工法は従来の場合と同じでよく、コテ塗り、型枠への充填、吹き付け塗り、コーティングガンによる注入などの方法をとりうる。また、硬化なしし養生法としては気乾養生、湿空養生、水中養生、⁵ 加熱促進養生（蒸気養生、オートクレーブ養生など）のいずれでもよく、また各々の併用でもよい。また各場合の条件も従来と同様でよい。

本発明におけるセメント用収縮低減剤をセメントに対して添加した場合、無添加の場合と比較して大巾な乾燥収縮低減がはかられる。また、コンクリートなどの不燃性をそこなうこともなく、さらに高添加量（たとえば数%程度）においてもコンクリートなどの大巾な強度低下をきたすことがない。

本発明の収縮低減剤はアルコールに少量のアルキレンオキシドを付加させたものであり、分散性、気泡性などの界面活性剤としての機能は有しておらず、むしろ水溶性の有機溶剤に近い機能を有す★

★るものであり、この点、従来のセメント混入用アルキレンオキシド付加物とは全く性能の異なるものである。

発明を実施するための最良の形態

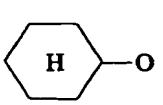
以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

各種の本発明の収縮低減剤および本発明の収縮低減剤以外のアルキレンオキシド付加物を、それ¹⁰ ぞれセメントに対して4重量%添加したものおよび添加しないものについて、JIS A 1129 のダイヤルゲージ法にて収縮試験を、JIS A 1116¹⁴ により空気連行量を、JIS R 5201¹⁴ により強度を測定し表-1¹⁴ 示す結果を得た。

なお、水/セメント比は40%、砂/セメント比は200%である。また、養生は水中養生1週間後更に20℃、相対湿度50%雰囲気下に所定の期間放置して行なつた。

表 - 1

No.	収 縮 低 減 剤	収縮率(10^{-4})		空気量 (%)	28強度(MPa)	
		28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
本発明品	1 $\text{CH}_3\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_3\text{H}$	5.2	6.3	1.7	7.3 1	4 0.1
	2 $\text{CH}_3\text{O} \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \right)_1\text{H}$	5.1	6.3	1.7	7.2 3	4 0.4
	3 $n-\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_3\text{H}$	5.9	6.6	1.9	6.9 1	3 9.3
	4 $i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_4\text{H}$	5.6	6.5	1.8	6.9 9	3 9.8
	5 $\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_4 \leftarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \right)_4\text{H}$	5.4	6.4	1.8	7.1 1	4 0.4
	6 	5.9	7.1	2.0	7.1 8	4 1.4
	7 $n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_4\text{H}$	6.2	7.0	1.9	7.1 1	4 0.1
	8 $i-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_5\text{H}$	6.5	7.9	2.0	6.8 6	3 8.5

No.	収縮低減剤	収縮率(10 ⁻⁴)		空気量 (%)	28強度(MPa)	
		28日	91日		曲げ強度	圧縮強度
比 較 品	9 無添加	11.1	13.1	1.7	7.15	40.7
	10 $\text{CH}_3\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_{13}\text{H}$	8.3	9.5	4.8	4.96	32.9
	11 $n-\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \leftarrow \text{CHO} \right)_{13}\text{H}$	9.2	9.9	4.9	5.00	32.5
	12 $n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right)_{13}\text{H}$	9.4	10.4	8.6	5.70	29.7
	13 $\text{HO} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow_5 \text{H}$	8.3	9.1	3.4	5.90	35.8

なお、表-1中のNo.5の収縮低減剤はエタノール1モルに対し、エチレンオキシド4モル、プロピレンオキシド4モルをランダム付加させたものである。

実施例 2

15* 実施例1における本発明の収縮低減剤No.1について、そのセメントに対する添加量を0.1~20重量%かえたもので、実施例1と同様な方法にて試験を行なつた。得られた結果を表-2に示す。

*

表 一 2

添 加 量 (対セメント重量%)	収 縮 率 (10 ⁻⁴)		28日強度 (MPa)	
	28日	91日	曲げ強度	圧縮強度
0	11.1	13.1	7.15	40.7
0.1	10.4	12.5	7.14	41.0
0.5	8.1	9.4	7.21	40.9
1.0	6.6	7.9	7.28	40.6
4.0	5.2	6.3	7.36	40.1
10.0	3.1	3.8	6.91	37.5
20.0	3.9	4.4	3.74	19.1

産業上の利用可能性

本発明のセメント用収縮低減剤は前記したような効果を奏すことから、このものを使用したセメント硬化物はコンクリートとして土木材料、建築材料として床、壁、道路、橋、ダム、防波堤、

排水管その他各種構築物などに有用であり、またセメントモルタルとして塗装、レンガ積み、石材積み、カワラ、タイルなどの張り付けに有用である。

40